



TITLE:

木材の吸湿 : (第4報)吸湿と粘弾性

AUTHOR(S):

山田, 正; 梶田, 茂

CITATION:

山田, 正 ...[et al]. 木材の吸湿 : (第4報)吸湿と粘弾性. 木材研究 : 京都大學
木材研究所報告 1954, 13: 224-232

ISSUE DATE:

1954-11

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/52782>

RIGHT:

木 材 の 吸 湿

(第 4 報) 吸 湿 と 粘 弾 性

山 田 正 ・ 梶 田 茂

(木材物理第 1 研究室)

Tadashi YAMADA and Sigeru KADITA : Adsorption of Water
Vapour on Wood IV Water-adsorption and Viscoelasticity

P. H. HERMANS¹⁾ は、cotton, ramie 等、5 種の天然繊維の結晶領域量として、X 線による研究結果から約 70% を、密度測定による結果からは 60% を、又、wood pulp の X 線図より 65% を与えている。繊維質材料の結晶領域の X 線図が吸湿の影響を受けないことは古くから報告されて居り、木材の吸湿現象は木材実質の 30~40% を占める非結晶領域に生じている。

結晶領域と非結晶領域の混合体の力学性質は、高弾性率、無流動性をもつ結晶領域を剛体として取扱い、歪の大部を非結晶領域が受持つと考える。²⁾ このような模型は木材の横方向に荷重が加えられた場合に想定出来る。従つて、吸湿による非結晶領域の変化が、木材の横方向の粘弾性に及ぼす影響を検討すれば、吸湿の機構を確めることが出来ると考えられる。

i) 吸 湿 と 弾 性

既報³⁾ の spreading surface model に於て、木材の吸湿する機構を次のように考えた。

(a) H₂O 分子の気状拡散

(b) 第一次面の形成

拡散分子が吸着点に衝突し、此の衝突が或種の条件に適えば結合して相隣る糸状分子間の距離を増大する。此の時の吸着熱が大であることより、此は延々に存在する糸状分子間の水素結合を開くものと考えられる。

(c) 高次面の形成

(b) の段階により新しく形成された空間内に H₂O 分子が拡散してゆき、次々と相隣る糸状分子間の距離を大にし膨潤を越す。此の段階の吸着熱の小さいことから考えて、非結晶領域に於て孤立化された糸状分子は、その形態変化がかなり自由になつてくものと考えられる。

(d) 空孔に於ける多分子層の形成

木材の吸湿に際しては、以上の段階を順次に一様に経過してゆくわけではなくて局部的に交錯している。

Table 1. Sitka spruce 23°C (Pidgeon and Maas の data より計算)

関係蒸気圧	含湿率 %	第1次面を覆う 水分量 (%)	第2次面を覆う 水分量 (%)	第3次面を覆う 水分量 (%)	第4次面を覆う 水分量 (%)
0.1	2.9	2.8	0.1	—	—
0.2	4.4	3.9	0.5	—	—
0.3	5.7	4.4	1.0	0.3	—
0.4	7.0	4.7	1.4	0.6	0.3
0.5	8.2	5.0	1.8	0.9	0.5
0.6	9.5	5.1	2.3	1.3	0.9
0.7	10.9	5.3	2.7	1.8	1.2
0.8	12.7	5.4	3.1	2.4	1.8

分子の形態変化とは、鎖状分子の各鎖員及び鎖状分子全体として各々次のような運動を行うことを意味する

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{廻転} \\ \text{振動} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{結合角} \\ \text{結合距離} \end{array} \right\} \left(\begin{array}{l} \text{エネルギー 小} \\ \vdots \\ \text{〃 大} \end{array} \right)$$

熱運動や外力により、上のような形態変化を行つて、糸状分子は回轉屈曲伸縮を行いうるのであるが、このような形態変化は糸状分子が孤立している場合であつて、分子間に相互作用があれば著しい束縛をうける。

擬て、物体に生ずる応力を分子構造上から解釈すると2通りに分けられる。

(a) 原子又は分子間に働く力

質量 m をもつ cellulose 鎖状分子が互に整然と平行している理想的な繊維を考える。各鎖状分子は一次元の線型排列をしていて、鎖間距離 a_0 の平衡位置の周りに ν なる振動数をつもて振動しているとき、Young's modulus は次式で与えられる。⁴⁾

$$E = 4\pi^2 \nu^2 m a_0 \frac{1}{A}$$

A : 各鎖の有効断面積

吸着された H_2O は糸状分子間に強い二次的結合力が働いている micell にすら変形を与えない。まして一次的な原子価力に影響を与えるものとは考えられず、一つの chain の原子間距離 a 従つて振動数 ν' に変化を与えるものとは考え難い。即ち、軸方向の Young's modulus E_L は含水率に対しては一定の筈である。

然るに CARRINGTON⁵⁾によれば、図 1 のように E_L は含水率中と共に変化する。材は sitka spruce である。

Fig. 1.

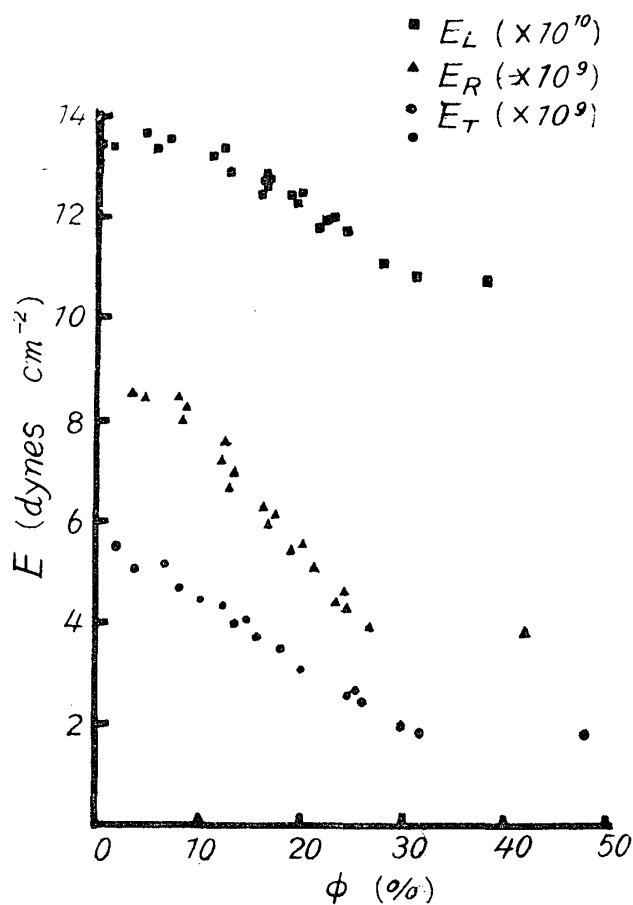


Fig. 1 と表, 1 を比較すれば明らかなように, 高次面の形成が著しくなつて始めて E_L が低下し, 更に多分子層の形成と共に E_L の低下が止まる。 E_L の低下は分子の形態変化の自由を得て始めて起るものと考えうるわけであり, 此の考え方を裏付けるものとして次の例がある。

Fig. 1 にみられるような 10^5 kg/cm^2 程度の弾性率を与える例は, 絹糸の伸し始めに見られる。此は, たたみこまれた形の α -ケラチンの $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ の H 結合の部分の張力に比例した伸張によるものといわれている。即ち, 分子形態が変化し, 併も energy 項の寄与する弾性である。

(b) 慣性力

鎖状分子の熱運動に由来するもので, ゴム弾性が此の例である。Mark によれば, 凝集エネ

Table 2.

物	質	弾性率 (kg/cm^2)	備 考
銅		2×10^6	結晶弾性
繊維		$1 \sim 1.7 \times 10^5$	繊維素状弾性
羊毛 (初期)		5×10^4	} MACK 弾性
(中期 $x = 0\%$)		1×10^4	
(" $x = 100\%$)		1.2×10^3	
Sitka spruce	E_R $\begin{cases} x = 0\% \\ x = 100\% \end{cases}$	$\begin{cases} 9 \times 10^3 \\ 4 \times 10^3 \end{cases}$	
	E_T $\begin{cases} x = 0\% \\ x = 100\% \end{cases}$	$\begin{cases} 6 \times 10^3 \\ 2 \times 10^3 \end{cases}$	
ゴム		10	ゴム状弾性

(E_R : 半径方向, E_T : 切線方向の弾性率)

ルギーの大きいさは, ゴム, 1300 cal/mol 繊維素 6200 cal/mol で, 繊維素のような

大きな凝集力が働く場合にはミクロブラウン運動は著しい束縛を受けて、熱運動による弾性は殆んど現れない。

種々の物質の弾性率を比較してみると表 2 のようになる。木材の横弾性が MACK 弾性の大きさに相当し、弾性の原因が、分子の形態変化にもとずき、併もエネルギー項が寄与しているものと考えられるのである。

Fig. 1. の sitka spruce に対する横弾性率の含水率による変化を見ると

(a) 含水率中と共に著しく弾性率 E_R 及び E_T が低下する。

此は形態変化の自由さが ϕ と共に増加する。即ち、糸状分子の孤立化が ϕ と共に進むことを意味するもので、吸着理論に於て、内部表面上への多分子層形成模型による吸着式よりも拡大する表面模型による吸着式の方が弾性ゲルに対しては妥当ではなからうか。

(d) ϕ が 0% に近いときの E_R/E_T の値は略々 1.5 であるが、 ϕ が 30% 以上の場合は 2 となる。即ち、切線膜の方が、半径膜に比して吸湿による糸状分子の孤立化が著しい、即ち、小さな activation energy の結合点が多い事を示している。一、二の針葉樹に対する同様な傾向が表 3 に与えられている。

(c) $E_R-\phi$ の図が、低含水率部で $E_T-\phi$ の図に似ていて、の $E_T-\phi$ 図と異なる傾向を示す

Table 3. KEYLWERTH (1951)

Holzart	$E_T(\text{kg/cm}^2)$	$E_R(\text{kg/cm}^2)$	E_R/E_T	$\phi (\%)$
Lärche	64	137	1.7	0
	87	154	1.8	0
	128	196	2.2	0
	45	80	1.7	17.8
	50	96	1.9	18.7
	57	120	2.1	19.4
	34	78	2.0	33.8
	38	80	2.2	35.0
	45	84	2.4	35.5
Fichte	36	65	1.5	0
	47	84	1.8	0
	59	101	2.3	0
	24	58	1.9	17.3
	30	67	2.1	17.9
	33	86	2.7	18.2
	31	69	1.6	102
	40	85	2.2	123
	49	100	2.8	149
Kiefer	32	46	1.1	0
	48	95	2.0	0
	63	137	2.7	0
	25	55	1.9	17.8
	30	68	2.2	19.3
	36	82	2.6	20.5
	15	16	1.6	85
	19	29	1.6	128
	24	41	1.7	162

ことは、上記の考察を裏書きするのではなかろうか。

ii) 横圧応力の緩和

ゴム弾性や MACK 弾性をもつ物質の特徴は著しい緩和現象にある。TOVOLSKY and EYRING¹⁹⁾ は、このような物質内の結合の運動単位を大別して

- (a) segment motion
- (b) secondary network unit
- (c) primary network unit

としている。そして静荷重の場合の応力緩和に関与するものは secondary network unit のみであるとのべている。

木材の応力緩和については、曲げについて GROSSMAN の報告²⁰⁾ があり、横圧応力の緩和については KITAZAWA の研究²¹⁾ がある。

緩和現象を示す材料の力学は、MAXWELL により始められた。MAXWELL は応力 (f) に対する歪 (s) を

- (i) f に直線的に比例して増加する部分
- (ii) 歪の増加速度が f に直線的に比例する部分

よりなるものと考えた。(線型、模型)。即ち

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{E} \cdot \frac{df}{dt} + \frac{f}{\tau E} \quad (1)$$

(1) に於て歪が一定値 s_0 をとるものとすれば $\frac{ds}{dt} = 0$ であるから

$$f = s_0 E e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2)$$

τ は緩和時間と呼ばれる。

又、応力を一定とすると $f = E\tau \frac{ds}{dt}$ となり、特に s を単純にりとすると $\frac{ds}{dt}$ は速度勾配を表わすから NEWTON の粘性法則 $s = \frac{f}{\eta} t$ をうる。即ち粘性係数は

$$\eta = G\tau \quad (3)$$

G : 剪断弾性係様

式(2)に於て緩和時間を無限大とすれば $f = s_0 E$ 即ち結晶弾性(理想固体)を示す。又、 $\tau = 0$ とおけば、 $f = 0$ 即ち理想流体である。

測定にかかる緩和時間で式(2)に従う物質は高温に於ける Hevea gum や polysulfide rubber 等

があるが、その他多くの場合、定量的には適合しない。且、MAXWELL 式に従う物質は $f - \log t$ 図に於いて時間の二つの cycle の間に緩和してしまうべきで、此の性質は τ の大いさを変えても位置が左右に亡るだけである。木材の応力緩和が MAXWELL 式に従わぬことは Fig. 5 をみて明らかである。その原因として考えられるのは

- (i) 線型模型が不適であるか、
- (ii) 緩和時間が単一でないか、

の何れかにある。

半径方向の圧縮応力-歪関係図を楡について求めた結果は Fig. 2 ようで、比例限度迄は略々 Hook の法則が成立する。又、celtis 材の plate shear test による creep の data⁷⁾ は、比例限度内に於て $\frac{ds}{dt}$ が f に略々比例する事を示す。結局、比例限度内の応力をうける場合、木材の粘弾性に線型模型を適用出来る。従つて、木材の応力緩和に MAXWELL 式が適合しない理由は、唯一つの緩和時間を考えているためである。

GROSSMANN は曲げの緩和曲線を

$$f = f_0 \left(0.04e^{-\frac{t}{7}} + 0.31e^{-\frac{t}{5000}} + 0.65e^{-\frac{t}{3000000}} + \dots \right) \quad (4)$$

で与えている。即ち $\tau = 7, 5000, 3,000,000 \dots$ と多種の緩和時間を考えているわけである。

TOVOLSKY 等の理論は、非線型粘弾性の理論であつて、荷重が比例限度を超えた場合であり、secondary network unit の亡りは当然考えられるが、線型粘弾性の場合は分子の形態変化も考へべきであろう。

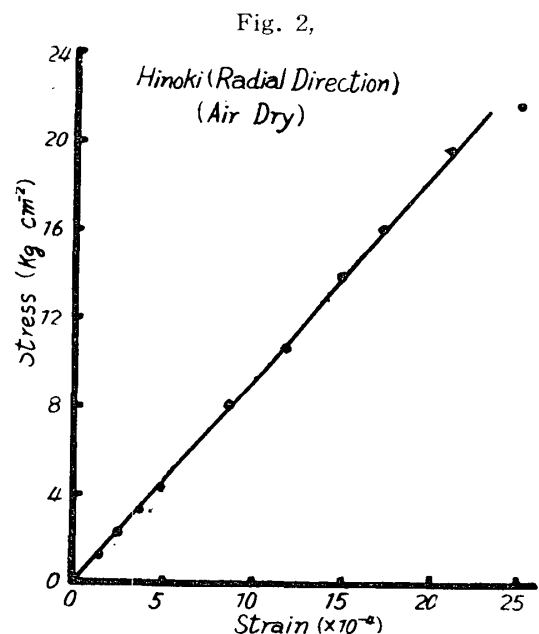
一般に分子の形態変化の運動は、分子の小部分での運動から許される限りの大規模の運動迄種々の規模をもつて居り、その規模に応じて夫々の速さは変る筈で、小さい規模から大きい規模になるにつれて夫々の緩和時間は増大すると考えられる。そして、secondary valence unit のそれに移り変つてゆくのであろう。此の間の区別は判然としたものではないと考えられる。

KUHN は第 i 番目の結合の受けもつ応力を f_i とするとき、歪 s に対する測定にかかる応力 f は

$$f = \sum f_i \quad (5)$$

であるとした。緩和時間 τ_i なる結合の応力緩和は

$$f_i = s_0 E_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (6)$$



で与えられるから、実際に測定される物体の応力緩和は

$$f(t) = s_0 \sum_{i=1}^{\infty} E_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (7)$$

GROSSMAN の data 式(4)をみると、 τ_i の増大と共に E_i が増大して居り、彼の実験式の妥当性を理解しうる。

τ_i は 0 から ∞ 迄連続する値とすると E_i は τ_i の連続関数であるから

$$f = s_0 \int_0^{\infty} E(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau \quad (8)$$

$t=0$ のときは結晶弾性のみであり

$$\frac{f}{s_0} = \int_0^{\infty} E(\tau) d\tau = E_0 \quad (9)$$

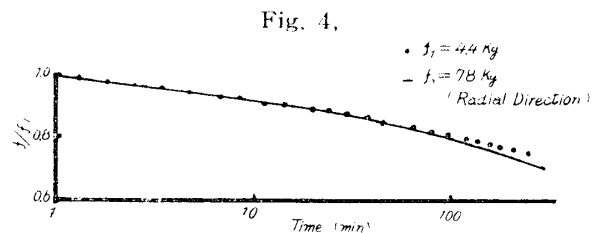
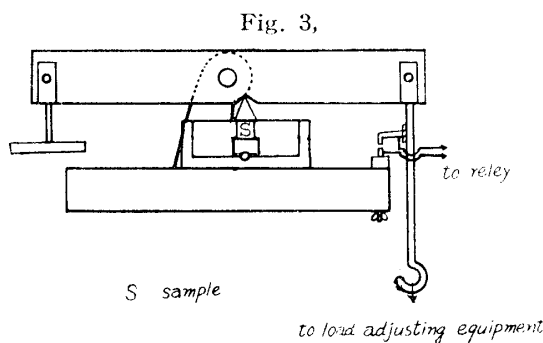
低温短時間の測定によれば結合機構を異にする物質に於てもつねに E_0 は略一定の値をとるという⁹⁾。

一方 MAXWELL の関係式(3)より η を測定すれば τ の値を計算出来るが、その結果によると固体と液体との境界をなす緩和時間は略100秒 = 1分といわれる¹⁰⁾。KITAZAWA が負荷後1分のときの応力 f_i を基準にとつて

$$\frac{f}{f_i} = 1 - m \log t \quad (10)$$

なる実験式を与えた事は意義がある。茲に m は常数であつて彼は緩和常数とよんでいる。

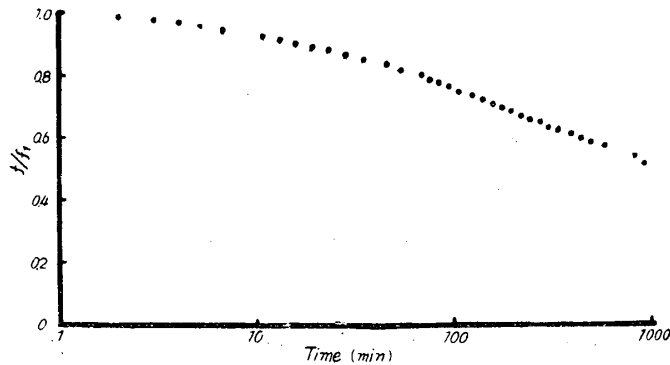
KITAZAWA の実験は 50,000 lb の万能試験機を用いて、比例限度内の応力で試みられたものである。DART and GUTH¹⁰⁾ の応力緩和の実験装置に似た装置 (図3) を作成して横断面 1 cm² の



檜につき実験した結果は Fig. 4 ~ Fig. 6 に示される。即ち、檜の湿潤材に於て、始めの数十分迄は略直線的な関係を認めうるが、それ以上の時間に於ては直線的ではない。

KITAZAWA は m の値が樹種により異なることを指摘し、大体比重の増加と共に m の値が減少することを見出している。その原因として、彼は

Fig. 5,
 $f = 4.8$
(Tangential Direction)



『すべての樹種に対する細胞膜質の密度が略一定値 1.53 をとる以上、細胞の変形を考えぬ限り、すべての樹種に対して m の値は一定でなければならぬ。併し比重と共に m が減少するのは、 m を

$$m = m_1 + m_2$$

と分けて m_1 : 膜実質の塑性によ

るもの (一定)。

m_2 : 細胞の変形によるもの

とし、細胞膜が薄くなる程 m_2 が大きくなるため……」

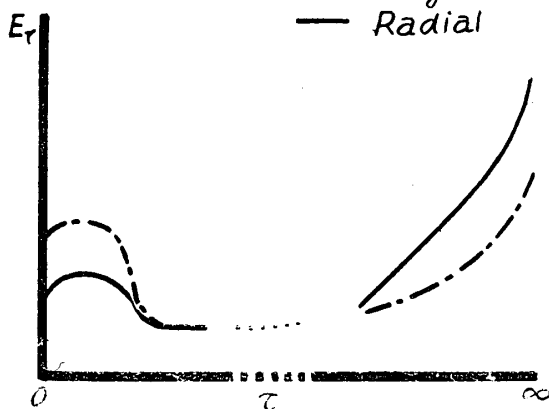
と考えているが、1.53 なる値は鎖状分子そのものの比重であり、応力緩和現象は鎖状分子間の結合のあり方に関

するものである点、彼の考えには誤がある。即ち、1.53 は膨潤剤で非結晶領域の空隙を置換してしまつた残りの容積当りの重量を意味するが、応力緩和はこのような膨潤過程そのものに関係する。(Fig. 6) 換言すれば、KITAZAWA の論点は応力緩和の原因を結晶部分の塑性に求めているわけで高弾性の特徴の理解に欠けていると考えられる。

式(8)に於ける distribution function $E(\tau)$ 求める簡便法は $f - \log \tau$ 図の勾配より定める方法である¹¹⁾。

relaxation curve が直線であれば、箱形の distribution function を得るわけである。

Fig. 7,
-- Tangential
— Radial



櫨の湿潤材の半径方向に於ける応力緩和の状況をみると (Fig. 4 及び Fig. 5) 1分乃至数十分の範囲では勾配に著しい差異は認められない。しかも、両者の E_0 値に近いという仮定が成立つならば $E(\tau)$ の分布は Fig. 7 のようになるであろう。即ち切線方向には液体に比すべき結合機構が多いわけである。異方性変形の原因は此処に潜むのではなからうか。

次に、Fig. 6 にみられるように、吸湿と

共に緩和時間の分布が短時間部に移動する。此は吸湿と共に分子の形態運動が容易になる、即ち、分子の孤立化が進行するためと考えられる。

Résumé

(1) The Young's modulus perpendicular to the grain of wood is equivalent to the modules of wool which shows the "MACK elasticity". This fact gives us a picture about the mechanism of elasticity on wood.

(2) The generalized linear viscoelastic theory is adaptable to the relaxtion phenomena in wood so long as the load is not over the proportional limit.

(3) From the result of study on the relationship between moisture content and Young's moduli, relaxation time spectrum, we confirmed that the water-adsorption mechanism of wood previously reported is a fact. In addition, the result shows that the KITAZAWA's explanation for his relaxation constant (m) should be criticized.

(4) We made a stress relaxation experiment in radial and tangential direction of wet Hinoki (*Camecyparis obtusa s. et. z.*). The results are shown in Fig. 4~6. From this we considered the cause of anisotropic deformation on transverse section of wood.

文 献

- (1) P. H. HERMANS ; Phisics and Chemistry of Cellulose Fibers (1949)
- (2) T. ALFREY ; Mechanical Behavior of High Polymers (1948)
- (3) 山田, 堀田; 木材研究, **9** (1952), **11** (1953)
- (4) H. MARK and A. V. TOBOLSKY ; Phisical Chemistry of High Polymeric systems (1950)
- (5) Ed. R. MEREDITH ; Mechanical Properties of Wood and Paper (1953)
- (6) A. V. TOVOLSKY and H. EYRING ; J. Chem. Phys. **11**, 125, (1943)
- (7) P. GROSSMAN ; Nature **42**, 173, (1954)
- (8) G. KITAZAWA ; The New York state college of Forestry Tech. Pub. 67, (1947)
- (9) 岡田 元; 工業材料 **1**, 668, (1944)
- (10) S. L. DART and E. GUTH ; J. Appl. Phys. **17**, 314, (1946)
Ed H. A. ROBINSON ; High Polymer Physics. (1948)
- (11) T. ALFREY and P. DOTY ; J. Appl. Phys. **16**, 700 (1945)
R. D. ANDREWS ; Ind. Eng. Chem. **44**, 707 (1952)